

262

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk $\frac{A}{2}$
S
74BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

De bepaling van fluoride met de specifieke electrode.

II: "Labile" fluoride in grond.

III: Totaal fluor in grond.

door:

W.H. van Solingen - van den Berg

P.A. van Dijk

Naaldwijk, augustus 1974.

2241506

A
2
3
74

2515

Stambach nr.

6634

De bepaling van fluoride met de specifieke electrode

II "labile" fluoride in grond

III Totaal fluor in grond

Inhoud: Inleiding

II: "labile" fluoride in grond : Algemeen

Principe

Onderzoek

Nauwkeurigheid

III: Totaal fluor in grond : Algemeen

Principe

Onderzoek

Organische stof

Duur van de destillatie

Nauwkeurigheid

Conclusie

Samenvatting

Literatuur

Bijlage 1, 2 en 3

Figuur 1 en 2

W.H. van Solingen - van den Berg

P.A. van Dijk

augustus 1974.

Inleiding:

Nadat een methode ontwikkeld was voor de bepaling in grond van het gehalte aan in water oplosbaar fluor, (zie verslag I) ontstond belangstelling voor andere extractiemethoden. De interesse ging uit naar het met kunsthars uitwisselbare en het totale fluorgehalte. Omdat door het gebruik van een ionspecifieke electrode de bepaling van fluor vrij eenvoudig is, werd getracht voor beide een bepalingmethode uit te werken.

II "labile" fluoride in grond:

Algemeen

Voor de ontwikkeling van een methode voor fluoridebepaling na uitwisseling met hars is uitgegaan van het artikel van Hislop & Cooke (1968) en Larsen en Widdowson (1971).

In het laatstgenoemde artikel wordt het door hars uitwisselbare fluoride "labile" fluoride genoemd welke term in dit verslag ook is aangehouden.

Larsen en Widdowson (1971) verwijzen voor de bepaling van "labile" fluoride naar de methode van

Hislop & Cooke (1968) waarbij fosfaten uitgewisseld worden met hars. Deze methode kan volgens Larsen & Widdowson onveranderd overgenomen worden.

Principe:

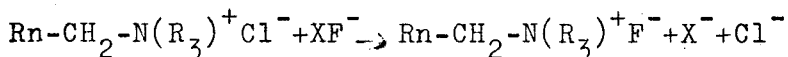
Bij ionenuitwisseling met hars is er sprake van concentratie-evenwicht tussen twee fasen, namelijk de elektrolyet-polymeercombinatie en een waterfase. Hieraan nemen alleen ionogene stoffen deel.

Voor de uitwisseling van "labile" fluoride uit grond wordt een sterk basische anionenwisselaar in de Cl^- -vorm gebruikt.

Deze bevat quaternaire ammoniumgroepen gebonden aan een polystyreen-skelet.

De functionele groep heeft de formule: $-\text{CH}_2-\text{N}^+ \begin{array}{l} \nearrow \text{R1} \\ \rightarrow \text{R2} \\ \searrow \text{R3} \end{array} \text{Cl}^-$.

De uitwisseling met fluorideionen vindt plaats volgens de reactie:



De selectiviteit van een ionenwisselaar is behalve van de temperatuur nog van verscheidene andere factoren afhankelijk en is theoretisch niet eenvoudig te voorspellen. In de praktijk gaat men voor de keuze van een ionenwisselaar daarom voornamelijk empirisch te werk.

Onderzoek:

Voor het onderzoek werden 38 monsters gebruikt, waarin door het Levington Research Station in Engeland (waar de methode van Larsen en Widdowson ontwikkeld werd) het "labile" fluoride bepaald was.

De gebruikte hars was De-Acidite FF-IP.

De overeenkomst tussen de resultaten van het laboratorium van Naaldwijk en het L.R.S. liet te wensen over, zoals blijkt uit Tabel I.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond	
	Naaldwijk.	Levington Research Station.
B.M. 20424	5	37
20429	13	13
20423	18	27
20424	8	37
20429	11	13
20431	17	26

Tabel I: Vergelijking cijfers "labile" F van Naaldwijk en Levington Research Station.

Vanwege het slechte resultaat werd een advies van het L.R.S. opgevolgd, om als elutiemiddel een 7% NaCl-oplossing inplaats van een 7% Na₂SO₄-oplossing te gebruiken.

Dit gaf niet veel verbetering. Vooral bij waarden boven 20 dpm waren de verschillen tussen beide laboratoria groot.

Tot nu toe was steeds korter geschud dan de door Hislop & Cooke (1968) voorgeschreven 16 uur. Deze schudduur werd nu op 16 uur gebracht.

De resultaten waren nu goed (Zie Tabel II).

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond.	
	Naaldwijk	L.R.S.
B.M. 35809	14	16
35814	34	30
35815	45	48
20424	40	37
20431	29	36

Tabel II:

Vergelijking cijfers "labile" fluor Naaldwijk (na 16 uur schudden van hars-grondmengsel) en Levington Research Station (voorschrift Hislop & Cooke 1968).

Bij herhaling van deze werkwijze werden echter weer te lage waarden gevonden. Uit een proefje bleek, dat de hars uit de oplossing niet alle fluor opnam. Voor dit proefje werd bij de hars/grondscheiding ook de grond en vloeistof opgevangen. Na filtratie werd in dit filtraat evenals in het effluens het F-gehalte bepaald.

De cijfers zijn opgenomen in Tabel III.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond			L.R.S.
	effluens	filtraat	effluens + filtraat	
BM 35808	9.4	5.1	14.5	16
35814	19.5	13.1	32.6	30

Tabel III: Vergelijking van fluorgehalte in effluens, filtraat en som van beide met effluens van Levington Research Station

De capaciteit van de hars is ruim voldoende voor het beoogde doel. Veronderstel een hoog monster van 50 dpm F/luchtdroge grond. Dit komt overeen met $0.1 \text{ mg F} / 2 \text{ gram} \approx \frac{0.1}{19} = 0.005 \text{ meq F}$. De gemiddelde capaciteit van een hars is 4-5 meq/gram droge hars..

Vanwege de slechte resultaten werd overgegaan op het gebruik van een andere hars. Deze hars was Dowex 21k.

Deze hars werd gebruikt zonder zeven, omdat bleek, dat heel weinig hars $< 0.3 \text{ mm}$ was.

10 gram van deze vochtige verse hars kwam in kolomhoogte overeen met de door Hislop & Cooke (1968) aangegeven 5 gram droge hars.

Bij gebruik van deze hars was er nog steeds een slechte overeenkomst met de cijfers van het L.R.S.

Enkele NaF-oplossingen met bekend gehalte werden nu geschud met de hars. Als elutiemiddel werd 90 ml 7% NaCl-oplossing gebruikt.

Voor resultaat zie Tabel IV.

dpm NaF bereid	dpm NaF gemeten.
0.1	0.07
0.2	0.22
0.5	0.44
1.0	0.56
1.0	0.80
2.0	1.64
2.0 (filtraat)	< 0.04

Tabel IV:

Gemeten NaF na uitschudden met hars.

Hoewel de overeenkomst niet best was, werd een voorlopig voorschrift opgesteld, ten einde na te gaan of de cijfers die aan de hand van deze werkwijze gevonden werden, voor de onderzoeker goed te verwerken waren.

Het voorlopig voorschrift is opgenomen in Bijlage 1.

Achtereenvolgens werd een onderzoek gedaan naar de overeenkomst van de duplo's en het opnieuw gebruiken van gebruikte hars.

Voor de proefnemingen waren ongeveer 100 monsters beschikbaar, die uit geheel Nederland verzameld waren, dus een grote verschei-

denheid in samenstelling bezaten.

Van 20 van deze monsters werd volgens bovengenoemd voorschrift de bepaling in duplo uitgevoerd. De duplo's kwamen over het algemeen goed overeen.

Resultaten staan in Tabel V.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond.	
	enkv.	duplo
BM 36666	11.5	11.6
36667	25.8	23.2
36668	43	44
36669	55	56
36670	64	58
36671	72	67
36672	46	54
36673	35	36
36674	10.8	10.0
36675	19.8	18.2
36676	9.6	7.7
36677	25.5	22.6
36678	15.5	12.3
36679	18.7	16.6
36680	20.3	14.7
36681	15.3	13.7
36682	22.0	21.8
36683	18.0	17.4
36684	41	37
36685	23.5	22.7

Tabel V:

Overeenkomst tussen de duplo's.

Gebruikte hars werd gedurende één uur uitgespoeld met gedemineraliseerd water. De gespoelde hars werd niet gedroogd voor nieuw gebruik. Van deze hars werd 15 gram nat in bewerking genomen. De kolomhoogte van 15 gram van deze natte hars bleek overeen te komen met 10 gram vochtige verse hars.

Om na te gaan of de gebruikte hars na één uur spoelen weer voldoende bruikbaar was, werd van 15 monsters de enkelvoud met verse hars en de duplo met gespoelde (gebruikte) hars geschud.

Resultaat in Tabel VI.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond uitgeschud met	
	10 gram verse hars	15 gram gespoelde hars.
BM 36697	10.5	9.8
36698	8.8	7.0
36699	18.7	17.5
36700	14.7	14.5
36701	41	47
36702	32.5	45
36703	71	74
36704	26.6	30
36705	9.4	9.4
36706	13.9	14.7
36707	16.2	19.3
36708	45	48
36709	69	86
36710	14.5	12.8

Tabel VI: Overeenkomst tussen duplobepalingen bij gebruik van verse en gebruikte hars.

Uit tabel VI kan geconcludeerd worden, dat één uur spoelen met gedemineraliseerd water voldoende is om de éénmaal gebruikte hars weer bruikbaar te maken, omdat het verschil tussen de duplo's niet belangrijk méér afwijkt dan in Tabel V.

De genoemde \pm 100 monsters werden nu in duplo bepaald.

Van deze metingen werd de dupliceerbaarheid bepaald.

De standaardafwijking werd berekend als: $s = 3.2$

De variatiecoëfficiënt werd berekend als: $v.c. = 11.1 \%$

De cijfers zijn opgenomen in Tabel VII

Omdat de cijfers van de 102 grondmonsters, die tot nu toe bepaald werden aan de verwachting van de onderzoeker wat betreft de relatie tot andere in de monsters aanwezige grootheden goed voldeden, werd geen verder onderzoek meer gedaan.

Het als voorlopig opgestelde voorschrift (Bijlage 1) werd onveranderd het definitieve voorschrift.

Nauwkeurigheid:

De fluormetingen worden uitgevoerd met de specifieke electrode.

Bij gebruik van deze electrode kunnen de cijfers variërend met het gehalte op 4-7 % nauwkeurig verkregen worden. (Fig. 1).

Deze nauwkeurigheid is niet groot, doch voldoende voor het beoogde doel.

Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo	Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo	Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo.
36666	11.5	11.8	36700	14.5	14.7	36734	42	39
36667	25.8	23.2	36701	47	41	36735	32	32
36668	43	44	36702	45	32	36736	33	31.5
36669	55	56	36703	74	71	36737	16.8	15.5
36670	64	58	36704	30	26.6	36738	27.0	22.5
36671	72	67	36705	9.4	9.4	36739	51	57
36672	46	54	36706	13.9	14.7	36740	58	55
36673	35	36	36707	16.2	19.3	36741	71	65
36674	10.8	10.0	36708	45	48	36742	19.1	20.5
36675	19.8	18.2	36709	69	86	36743	9.7	11.7
36676	29.6	7.7	36710	14.5	12.8	36744	6.5	6.6
36677	25.5	22.6	36711	8.0	4.0	36745	9.0	9.2
36678	15.5	12.3	36712	16.8	15.7	36746	20.6	8.5
36679	18.7	16.6	36713	50	34	36747	13.8	14.1
36680	20.3	14.7	36714	24.0	17.3	36748	10.0	10.0
36681	15.3	13.7	36715	15.0	12.3	36749	31	29.9
36682	22.0	21.8	36716	8.3	8.6	36750	8.5	10.0
36683	18.0	17.4	36717	11.8	8.6	36751	34	32
36684	41	37	36718	11.8	10.5	36752	21.8	16.2
36685	23.5	22.7	36719	29.5	26.1	36753	15.8	15.3
36686	17.4	14.8	36720	12.3	11.0	36754	26.5	24.5
36687	21.0	17.3	36721	4.1	3.8	36755	36	35
36688	68	61	36722	12.3	13.1	36756	89	85
36689	54	50	36723	13.3	14.7	36757	29	26.4
36690	43	40	36724	6.3	5.0	36758	15.5	14.8
36691	133	147	36725	28.4	31	36759	35	36
36692	58	50	36726	16.2	16.5	36760	38	55
36693	30	29.0	36727	17.6	20.5	36761	86	88
36694	19.5	18.3	36728	29.5	32	36762	20.0	22.7
36695	18.7	20.5	36729	20.0	16.2	36763	56	50
36696	4.8	8.8	36730	16.2	15.3	36764	47	41
36697	9.8	10.5	36731	24.1	24.9	36765	34	32
36698	7.0	8.8	36732	44	44	36766	23.5	22.5
36699	17.5	18.7	36733	17.0	14.4	36767	30	26.5

Het monster 36746 is voor de berekening van de dupliceerbaarheid buiten beschouwing gelaten vanwege fout bij bereiding monsteroplossing.

Tabel VII: Overeenkomst tussen de duplobepalingen

III: Totaal fluor in grond.

Algemeen:

Voor de ontwikkeling van een bepaling van totaal fluor in grond werd uitgegaan van een artikel van Brewer (een modificatie op de klassieke methode van Willard & Winter, 1933).

In dit artikel wordt allereerst een destillatie uitgevoerd om het fluor te ontsluiten en daarna een tweede destillatie bij een lagere temperatuur om dit fluor te scheiden van bij de eerste destillatie meegekomen stoffen, die eventueel de fluorbepaling kunnen storen. De door Brewer genoemde fluorbepalingen zijn namelijk erg gevoelig voor storingen. Door de ontwikkeling van een fluorelectrode is het echter veel eenvoudiger geworden om fluor te bepalen, omdat minder last van storing wordt gevonden.

Aangezien bij het volgende onderzoek het fluoridegehalte met de specifieke electrode bepaald wordt, lijkt de tweede destillatie onnodig.

Principe:

Het fluoride wordt door destillatie met H_2SO_4 bij hoge temperatuur als HF afgescheiden en overgedestilleerd. Voor deze destillatie wordt gebruik gemaakt van het Büchi fluordestillatie-apparaat.

Een tekening en handleiding van dit destillatie-apparaat is opgenomen als Bijlage 3. In het destillaat wordt het fluorgehalte bepaald met de specifieke electrode.

Onderzoek:

Het onderzoek naar een werkwijze voor de bepaling van totaal fluor werd in beperkte mate uitgevoerd, voornamelijk omdat geen vergelijkingscijfers voor totaal fluor aan ons bekend waren.

Brewer geeft een destillatie aan bij 165°C , maar de handleiding van het door ons gebruikte destillatie-apparaat (Büchi) gaf als verhittingsvloeistof amylacetaat aan voor de fluordestillatie.

Het kookpunt van amylacetaat is echter 140°C .

Na overleg met de leverancier werd in plaats van het aangegeven amylacetaat, mesityleen gebruikt.

Enkele monsters werden nu in duplo gedestilleerd. Er werd gewerkt volgens Brewer. De cijfers zijn vermeld in Tabel I.

Van één monster werd nog voor een tweede maal 500 ml. destillaat opgevangen.

Het fluorgehalte was in dit destillaat te laag om te bepalen.

De bepalingsgrens ligt door de grote verdunning (1 gram → 500 ml.) echter vrij hoog, (20 dpm) zodat een onderzoek naar aanwezig fluor in het tweede destillaat onuitvoerbaar is.

De overeenkomst tussen de duplo's is over het algemeen genomen goed.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond	
BM 36696	332	330
36697	292	288
36698	421	404
36666	34	38
36667	93	90
36668	97	112

Tabel I:

Overeenkomst tussen de duplo's bij destillatie volgens werkwijze Brewer.

Organische stof:

Indien een grondmonster veel organische stof bevatte, leek het beter vooraf te verassen, omdat bij het toevoegen van het zwavelzuur een hevig schuimen optrad.

Enkele monsters met een normaal organische stofgehalte werden als bovengenoemd verast en daarna gedestilleerd.

De F-gehalten, gevonden in dit destillaat waren echter veel hoger dan de cijfers gevonden na destillatie zonder verassing vooraf (zie Tabel III).

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond.		
	% organische stof	zonder verassen	na verassen
BM 36666	3.3	45	304
36667	18.7	90	370
36668	13.2	112	384
36669	26	194	415

Tabel III: F-gehalten na destillatie zonder verassen vooraf en na verassen vooraf.

Deze hoge cijfers na het verassen zijn te verklaren door het feit, dat geen fluorvrije CaO werd gebruikt. Hoeveel fluor het CaO bevatte bleek, toen het CaO na verassen werd gedestilleerd. Tevens werden nog enkele monsters na verassen met verschillende hoeveelheden CaO gedestilleerd. (Zie Tabel IV).

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond	
	na verassen	zonder verassen
BM 36666 + 5 g CaO	331	45
36666 + 2 g CaO	168	45
36667 + 5 g CaO	520	90
36667 + 2 g CaO	216	90
36669 + 2 g CaO	303	194
dpm F op luchtdroog CaO		
5 g CaO	82.8 - 58.8	
2 g CaO	63.5	

Tabel IV:

F-gehalten na destillatie zonder verassen vooraf en na verassen vooraf.

Het CaO bevat dus gemiddeld al 70 dpm fluor $\approx 7\%$ F.

Fluorvrij CaO bestaat wel, maar is vrij duur. Daarom werd getracht door het toevoegen van kleine hoeveelheden zwavelzuur aan het monster in het destillatie-apparaat een monster met een hoog organische stofgehalte te destilleren.

Dit lukte goed, zelfs voor erg hoge organische stofgehalten, zodat vooraf verassen met CaO niet nodig bleek te zijn.

Duur van de destillatie:

Volgens de werkwijze van Brewer moet de 500 ml. destillaat in 70 minuten worden opgevangen. Bij gebruik van ons destillatie-apparaat bleek echter 500 ml. destillaat in 35 minuten over te komen.

Om na te gaan of tijdens deze 35 minuten alle fluor overgedestilleerd is, werden 12 monsters gedestilleerd met volle stoomtoevoer in 35 minuten en met gereduceerde stoomtoevoer in één uur.

Bij de vermindering van stoomtoevoer werd eerst het aanwezige water verdampt (aanwezig door overspoelen), daarna werd stoom toegevoegd voor destillatie. Voor resultaten zie Tabel II.

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond	
	500 ml. destillaat in 35 min.	500 ml. destillaat in \pm 1 uur.
BM 36673	414	415
36674	530	502
36675	229	230
36676	315	304
36677	188	175
36678	468	485
36679	384	399
36680	340	340

Lab.nr.	dpm F op luchtdroge grond.	
	500 ml. destillaat in 35 min.	500 ml. destillaat in \pm 1 uur.
BM 36681	390	412
36682	412	390
36683	46	46
36684	90	89

Tabel II: F-gehalten bij verschillen in destillatieduur.

Uit tabel II blijkt, dat het verschil in destillatieduur weinig invloed heeft gehad. Daarom werd vanaf dit moment met volle stoomtoevoer in 35 minuten de destillatie uitgevoerd.

Nadat in Tabel I en II bleek, dat de duplo's van de bepaling vrij goed met elkaar overeen kwamen, werd een voorschrift opgesteld. Dit voorschrift is opgenomen in Bijlage 2.

Nauwkeurigheid:

De metingen van het fluorgehalte in het destillaat worden uitgevoerd met de specifieke electrode.

Bij gebruik van deze elektroden kunnen de cijfers variërend met het gehalte op 4-7 % nauwkeurig verkregen worden (fig. I).

Deze nauwkeurigheid is niet groot, doch voldoende voor het beoogde doel.

De benedengrens van de bepaling ligt in het destillaat op 0.02 dpm, door de grote verdunning (1000 x) ligt de benedengrens voor luchtdroge grond op 20 dpm. Bijna alle of alle monsters voor totaal fluor zullen echter boven 20 dpm liggen. Wanneer dit eventueel niet het geval is, zal meer grond in behandeling genomen moeten worden.

Van 102 grondmonsters, verzameld uit geheel Nederland, dus monsters met een grote verscheidenheid in samenstelling, werd het totaal fluorgehalte in duplo bepaald.

Aan de hand van deze cijfers werd de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt berekend. De cijfers zijn opgenomen in Tabel V.

Resultaat $s = 11.7$

$v.c. = 4.7 \%$

Op grond van de goede dupliceerbaarheid en van de relatie van de totaal F-cijfers tot andere in deze 102 grondmonsters aanwezige grootheden werd verder onderzoek overbodig geacht.

Vooraf ten opzichte van het lutumgehalte werd een goede correlatie gevonden ($r = 0.91$). Zie ook fig. II.

Overeenkomst tussen de duplobepalingen

Tabel V: De gehalten zijn uitgedrukt in dpm F op luchtdroge grond.

ab.nr. B.M.	enkv.	duplo	Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo	Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo	Lab.nr. B.M.	enkv.	duplo
6666	36	38	36697	288	292	36728	214	199	36759	160	156
6667	93	90	36698	404	421	36729	150	153	36760	137	143
6668	97	112	36699	86	87	36730	225	226	36761	368	368
6669	194	214	36700	293	303	36731	369	365	36762	220	248
6670	188	176	36701	540	540	36732	458	471	36763	155	151
6671	630	630	36702	442	430	36733	372	365	36764	210	207
6672	561	585	36703	369	369	36734	500	471	36765	220	215
6673	414	415	36704	330	355	36735	458	490	36766	330	196
6674	530	502	36705	294	304	36736	488	510	36767	86	117
6675	229	230	36706	112	120	36737	369	350			
6676	315	304	36707	100	96	36738	278	265			
6677	188	175	36708	294	290	36739	520	620			
6678	468	485	36709	530	530	36740	370	338			
6679	384	399	36710	305	300	36741	445	471			
6680	340	340	36711	381	370	36742	512	520			
6681	390	412	36712	72	70	36743	278	285			
6682	412	390	36713	198	205	36744	273	278			
6683	46	46	36714	410	397	36745	340	345			
6684	90	89	36715	224	231	36746	228	226			
6685	51	48	36716	132	148	36747	295	300			
6686	42	37	36717	318	327	36748	83	75			
6687	65	65	36718	432	430	36749	123	135			
6688	144	128	36719	345	354	36750	41	43			
6689	158	165	36720	127	137	36751	62	72			
6690	76	74	36721	57	64	36752	35	43			
6691	678	680	36722	206	206	36753	45	43			
6692	105	110	36723	100	96	36754	105	107			
6693	76	73	36724	42	51	36755	155	141			
6694	90	96	36725	153	150	36756	112	133			
6695	202	165	36726	162	192	36757	53	54			
6696	330	332	36727	193	200	36758	76	81			

et monster 36766 is voor de berekening van de dupliceerbaarheid buiten beschouwing elaten vanwege fout bij bereiding monsteroplossing.

Conclusie:

Behalve de reeds ontwikkelde bepaling voor het vaststellen van het wateroplosbare fluoride bleek ook het "labile" fluoridegehalte en het totale fluorgehalte goed bepaalbaar en interessant te zijn. Opgemerkt moet echter worden, dat met name de "labile" fluoride-bepaling bewerkelijk en tijdrovend is.

Samenvatting:

Aan de hand van de literatuur en onderzoek werden voorschriften opgesteld voor de bepaling van het "labile"- en totaal fluorgehalte in grond.

Literatuur:

Hislop J. & I.J. Cooke:

Anion exchange resin as a means of assessing soil phosphates status: a laboratory technique.

Soil science, vol. 105 (1968) 8 - 11.

Larsen S. & A.E. Widdowson:

Soil fluorine.

Soil science, vol. 22 (1971) 210 - 221

Brewer Robert F:

Fluorine.

Publ. University of California. 82 1135 - 1148.

Anonymus: Opgenomen in het verslag als Bijlage III.

Apparat für die Fluor-Bestimmung.

Büchi, CH - 9230 Flawil/Schweiz.

Hardin L.J.:

Report on the determination of fluorine content of soils.

Association of official agricultural chemists vol. 35 (1952) 621 - 633.

John-Deesbach W.:

Weitere untersuchungen über den Bindungszustand des Fluors in einigen landwirtschaftlich wichtigen Böden.

Chemie der Erde, 19 (1958) 308 - 323.

"LABILE" Fluoride

Apparatuur:

potten, 175 ml.

zeefjes, met maaswijdten van 0.2 en 0.3 mm.

hars, Dowex 21 K, 20-50 U.S. mesh, Cl-vorm.

schudmachine, G.F.L.horizontaal roterend, slaglengte 30 mm,
voorzien van uurwerkschakelaar.

elutiebuizen.

maatkolven, 100 ml.

Reagens:

natriumchloride, NaCl 7%, p.a.

7 gram NaCl oplossen in 100 ml. gedemineraliseerd water.

Uitvoering van de analyse:

Zeef een hoeveelheid luchtdroge grond door een zeef met een maaswijdte van 0.2 mm. Weeg van de grond < 0.2 mm 2 gram af en 10 gram verse vochtige hars of 15 gram gespoelde gebruikte hars in een pot van 175 ml.

Voeg toe 100 ml. gedemineraliseerd water. Het mengsel krachtig mechanisch schudden gedurende 16 uur op stand 60 t/min.

Hierna het mengsel scheiden met behulp van een zeef met maaswijdte van 0.3 mm.

De overblijvende hars spoelen met gedemineraliseerd water. Dan de hars overspoelen in de elutiebuis, die tevoren met water is gevuld. Zorg dat na het overspoelen steeds een laagje water op het harskolommetje blijft staan.

De hars uitspoelen met 90 ml. NaCl 7%. De uitlooptijd zo instellen, dat dit uitspoelen minimaal 40 minuten duurt.

De uitloopvloeistof (effluens) opvangen in een maatkolf van 100 ml. en aanvullen met gedemineraliseerd water.

Van dit effluens het fluorgehalte bepalen met de specifieke elektrode, zoals dit in het voorschrift voor fluoridebepaling in watermonsters beschreven staat.

Berekening van de uitkomsten:

De via de (kromme) ijkcurve verkregen resultaten staan in dpm F in het 1:1 vermengde effluens. Factor = $50 \times 2 = 100$ geeft dpm F

op luchtdroge grond.

Regenereren van de hars:

Aangezien de hars zich na gebruik weer in de uitgangsvorm (Cl) bevindt, heeft alleen de overmaat NaCl uitgespoeld te worden. Spoel de gebruikte hars gedurende één uur uit met gedemineraliseerd water. Van deze natte hars voor hernieuwd gebruik 15 gram afwegen.

Totaal FluorApparatuur:

destillatie-apparaat, Büchi - Dampfgenerator.

waterstraalluchtpomp.

maatkolven, 500 ml.

maatkolven, 100 ml.

Reagentia:

mesityleen, $C_6H_3(CH_3)_3$; 98 %, p.a.

zwavelzuur, H_2SO_4 , 96 %, p.a.

Uitvoering van de analyse:

Bepaal voor de destillatie het gehalte aan organische stof.

Gehalten boven 25 % veroorzaken al behoorlijk schuimen bij toevoeging van H_2SO_4 .

Voeg dan steeds kleine hoeveelheden H_2SO_4 toe en wacht op uitschuimen.

Controleer alvorens het destillatie-apparaat te gaan gebruiken of er zoveel mesityleen aanwezig is, dat de bodem van de destillatiekolf onder staat.

Wees voorzichtig met het giftige en brandbare mesityleen! Werk steeds in de zuurkast!

Stel het destillatie-apparaat in werking. Wanneer het water goed doorkookt, mag de schakelaar voor het verwarmingselement ingeschakeld worden, nadat de verbindingsskraan tussen de destillatiekolf en het waterreservoir gesloten is.

Als in de terugvloeikoeler condensatie van het mesityleen te zien is, is het apparaat voor de destillatie gereed.

Weeg 1 gram luchtdroge gemalen grond af op een weegschuitje.

Breng deze grond over in het destillatie-apparaat. Spoel na met weinig gedemineraliseerd water. Sluit het kraantje en giet dan 50 ml. geconcentreerd H_2SO_4 in de trechter. Voeg het H_2SO_4 langzaam bij het monster.

Voer nu de destillatie uit door het kraantje tussen waterreservoir en destillatiekolf te openen. Vang ca 500 ml. destillaat op in een maatkolf van 500 ml. Vul deze aan tot 500 ml. met gedemineraliseerd water.

Verwijder het monster met behulp van de waterstraalluchtpomp.

Spoel na met gedemineraliseerd water, alvorens een nieuw monster in te brengen.

In het destillaat het fluoridegehalte bepalen met de specifieke fluorelectrode, zoals dit in het voorschrift voor fluoridebepaling in watermonsters beschreven wordt.

Voor het uitschakelen van het destillatie-apparaat wordt eerst de schakelaar voor het verwarmingselement uitgeschakeld en dan de waterkraan gesloten. De kraan tussen waterreservoir en afvoer wordt nu geopend.

Zie voor de destillatie eventueel de handleiding.

Berekening van de uitkomsten:

De via de (kromme) ijkcurve verkregen resultaten staan in dpm F in het 1:1 vermengde destillaat.

Factor = $\frac{1000 \times 2}{2}$ = 1000 geeft dpm F op luchtdroge grond.



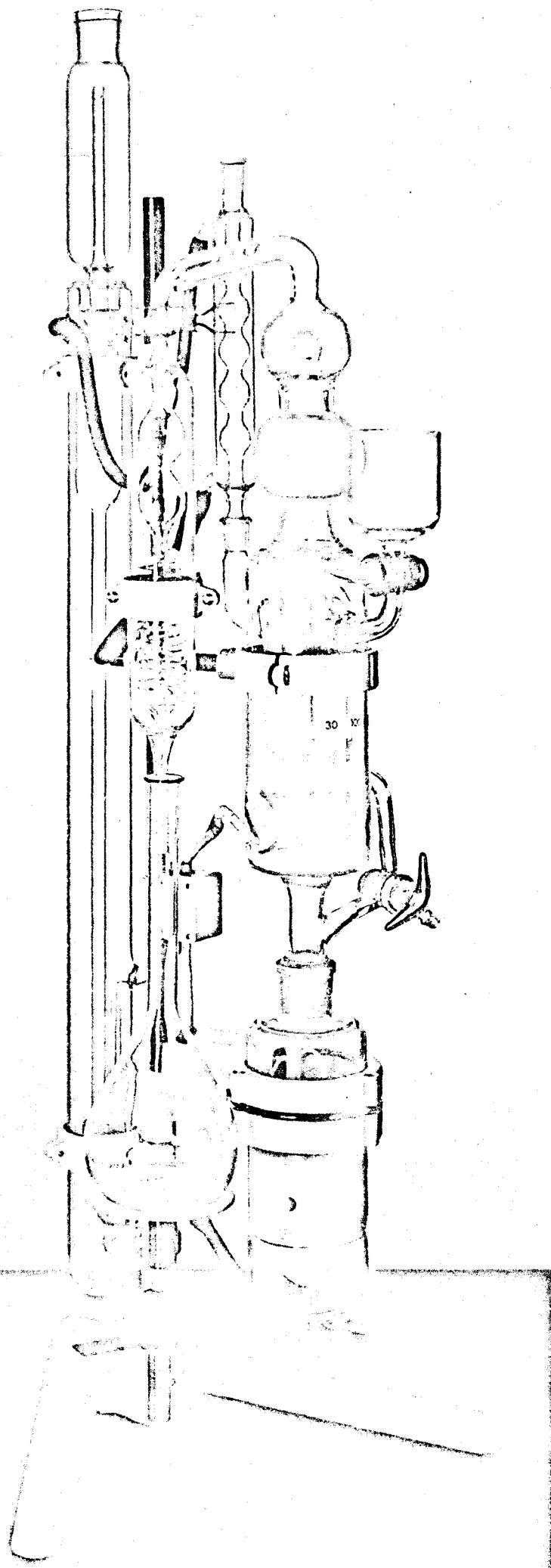
Apparat für die Fluor-Bestimmung



Die Bestimmung der Fluorionen in der Luft oder die Messung des Fluorgehaltes organischer Substanzen wie Pflanzen, Gewebe, Knochen oder des Wassers nimmt heute im Kampf gegen die zunehmende Luftverschmutzung durch industrielle Abgase einen wichtigen Platz ein. Von den bekannten Verfahren zur Abtrennung der Fluorionen von den Störkomponenten hat sich die **Wasserdampfdestillation** aus schwefel- oder perchlorsaurer Lösung, nach dem von WILLARD und WINTER¹⁾ angegebenen Prinzip, sehr gut bewährt und bestens eingeführt.

Die Apparate für die Wasserdampfdestillation sind verschiedentlich modifiziert worden und als bekannteste Geräte sind heute die Modelle «Hohenheim» und «Landesanstalt»²⁾ auf dem Markt erhältlich.

Die vorliegende Apparatur für Wasserdampfdestillation ist eine modifizierte und den modernsten technischen Möglichkeiten angepasste Konstruktion, die auf dem Prinzip des Modelles «Landesanstalt»³⁾ aufgebaut wurde. Ihre Funktionstüchtigkeit wurde in der ETH Zürich, Institut für Tierernährung, erprobt, und zahlreiche Vergleichsmessungen bewiesen die Tauglichkeit und gute Reproduzierbarkeit der Messresultate.



Beschreibung der Apparatur

Als Dampfentwickler wurde der bekannte «Büchi-Dampf-generator» (1) gewählt, der innert einem Bruchteil einer Minute mittels zweier eingebauter Tauchmantelelektroden betriebsbereit ist und pro Stunde ca. 1,5 kg Wasserdampf liefert. Mit dem Dampfentwickler ist ein spezielles Niveaurohr (3) verbunden, das einen vollautomatischen Betrieb gewährleistet, indem es die Wasserzufuhr in den Verdampfer, während des Betriebes oder bei geschlossenem Dampfnahmehahn, regelt. Das Niveaurohr (3) ist so konstruiert, dass der Dampfentwickler mit normalem Leitungswasser durch den Wasser-Einlauf (3.2) oder, nach Drehen des Aufsatzgefässes (3.1) um 180°, durch den Einlauf (3.3) über eine Mariott'sche Flasche, mit destilliertem Wasser gespeist werden kann. Das der Speisung der beiden Kühler (6 und 8) dienende Kühlwasser fliesst in beiden Fällen in das Niveaurohr und wird bei Ueberschuss oder Nichtgebrauch im Dampfgenerator zum Ablauf (3.4) geleitet. Direkt auf den Dampfgenerator (1) ist das Destilliergefäss (4) aufgebaut, das mit dem Dampf-Umstellhahn (2) verbunden und mit dem Heizmantel (5) umgeben ist. Als Medium enthält er Essigsäure-isoamylester, der mit einer Heizpatrone (5.1) auf den Siedepunkt von 140° C erhitzt wird. Die überschüssigen

Heizdämpfe werden im Kühler (6) kondensiert und fliessen in den Mantel zurück. Die Analysenprobe wird durch den Trichter (7) und den dazugehörenden Hahn (7.1) in das Destillationsgefäss eingefüllt. Die Kondensation und Kühlung der die Fluorionen enthaltenden Dämpfe erfolgt im Kombinationskühler (8). Die Entleerung des Destillationsgefässes (4) wird mittels einer Wasserstrahlpumpe vorgenommen. Diese kann über einen Absaugewinkel mit Kugelschliff und Schlaucholive am Ausgangsstutzen (2.1) angeschlossen werden.

Der Ausgangsstutzen (2.1) dient auch dazu, Wasserdampf aus dem Dampfgenerator zu entnehmen (mittels eines speziellen Glasverbindungsstückes mit Kugelschliffen) und in einen danebenstehenden Rundkolben (mit Heizmantel, Thermometer und Kühler) für die Reinigung der zur Destillation notwendigen fluorfreien Schwefelsäure einzuleiten.

Die ganze Apparatur ist auf einem standfesten V-Stativ mit rostfreiem Stativstab aufgebaut und lässt sich mit einer Hand sehr leicht transportieren. Sämtliche Metallteile wie Haltebriden und das verstellbare Auflagetischchen für Messkolben bis 1000 ml Inhalt, sind mit einem chemikalienresistenten, gesinterten Ueberzug versehen.

Betriebsanleitung

Vorbereitung der Apparatur

Die mitgelieferte Wasserregulierdüse wird mit einer Ueberwurfmutter (G 1/2") am Wasserhahn der Hausinstallation festgeschraubt. Die Regulierschraube der Düse soll so eingestellt werden, dass pro Minute etwa 300 ml Wasser ausfliesst. Mit einem Weichgummischlauch kann jetzt die Verbindung mit der Schlaucholive am Kühler (8) hergestellt werden.

Inbetriebsetzung

Zuerst werden die Elektroden (1.1) des Dampfgenerators an die Netzspannung (220 V ~) gelegt, indem man den Stecker in eine entsprechende Steckdose einführt. Um eine Ueberlastung der Zuleitung und ein Durchbrennen der Sicherung zu vermeiden, ist der Schalter für die Heizpatrone (5.1) erst einzuschalten, wenn der Dampfgenerator seine volle Leistung abgibt. Damit die Luft aus dem Verdampfergefäss (1) entweichen kann, wird der Umstellhahn (2) auf Stellung «a—b» oder «a—c» gebracht und hernach der Wasserhahn

Ein am Auslaufstutzen (3.4) angeschlossener Gummischlauch leitet das Kühl- und überschüssige Speisewasser in den Ablauf.

In den Heizmantel (5) wird beim Kühler (6) so viel Essigsäure-isoamylester eingefüllt, dass der Boden des Destilliergefässes (4) in die Flüssigkeit eintaucht.

geöffnet. Das Wasser fliesst nun durch die beiden Kühler und das Niveaurohr in das Verdampfergefäss, berührt die beiden Elektroden und die Dampferzeugung beginnt. Wenn diese voll eingesetzt hat, kann der Umstellhahn (2) geschlossen werden (Zwischenstellung). Diese Manipulation bewirkt ein Zurückdrängen des Wassers aus dem Elektrodenbereich. Nun kann die Heizung (5.1) eingeschaltet werden. Sobald im Rückflusskühler (6) eine Kondensation sichtbar wird, ist der Apparat zur Wasserdampfdestillation bereit.

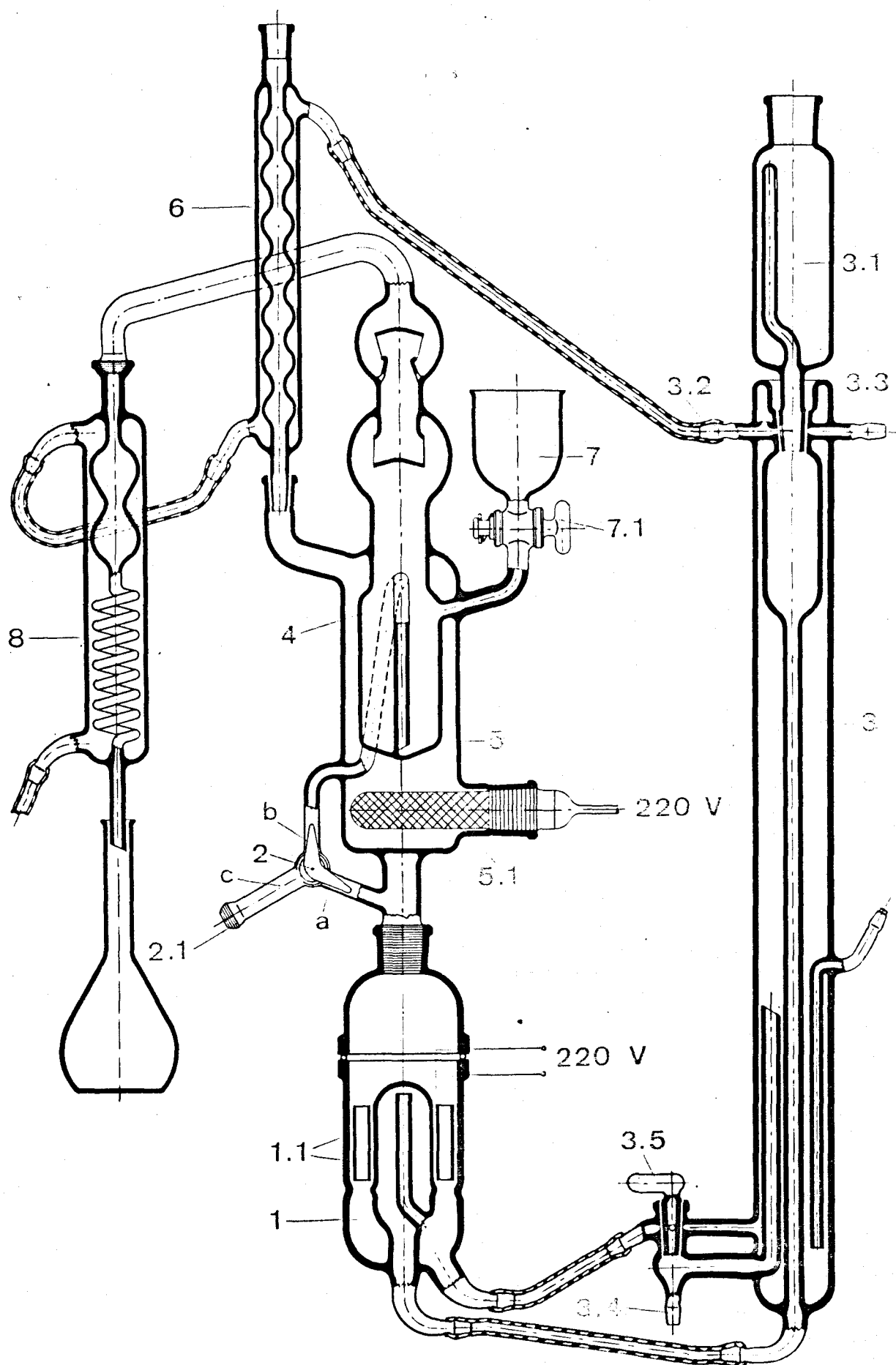
Durchführung der Wasserdampfdestillation

Die Vorbereitung der Proben erfolgt nach den bekannten Methoden, wie z. B. die Veraschung und Verschmelzung mit NaOH bei organischen Substanzen oder die Absorption der F-Ionen in der Luft mit Hilfe der Impinger-Technik.

Die nach Vorschrift bereitgestellte Destillationsprobe wird quantitativ durch den Einfülltrichter (4.1) in den Apparat überführt, nachdem ein der gewünschten Destillatmenge entsprechender Messkolben von 250 ... 1000 ml als Vorlage unter den Kühler gestellt wurde. Das Nachspülen der Probe erfolgt mit fluorfreiem, entionisiertem Wasser. Nachdem auch die notwendige Menge fluorfreie Schwefelsäure zugesetzt wurde, kann der Einfüllhahn (7.1) geschlossen und der Umstellhahn (2) auf Stellung «a—b» gedreht werden. Sofort

setzt die Dampfproduktion ein und die Wasserdampfdestillation beginnt.

Nach erfolgter Destillation wird der Umstellhahn (2) auf Stellung «b—c» gebracht und die Destillationsrückstände mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die Spülung des Apparates erfolgt über den Einfülltrichter (7) und ebenfalls durch Absaugen der Flüssigkeit, wonach der Apparat für eine neue Destillation bereit ist. — Zur Ausserbetriebsetzung des Apparates wird zuerst die Heizpatrone abgeschaltet und dann der Wasserhahn geschlossen. Der Umstellhahn (2) wird auf Stellung «a—c» gebracht (Belüftung) und der Entleerungshahn (3.5) geöffnet.



Herstellung fluorfreier Schwefelsäure

Die Herstellung fluorfreier Schwefelsäure erfolgt, nach der von OELSCHLAEGGER angegebenen Methode⁴⁾, durch Wasserdampfdestillation. Zu diesem Zweck wird ein Dreihals-Rundkolben aus Quarzglas mit einem Inhalt von 2000 ml in einem Heizmantel neben die Apparatur gestellt und der Ausgangsstutzen (2.1) durch ein Kugelschliff-Glasverbindungsrohr mit dem Dampfleitrohr des Rundkolbens verbunden. Der Rundkolben ist mit einem Thermometer und einem Kühler versehen.

Es werden 1000 ml 24n H_2SO_4 in den Rundkolben gegeben und auf 120° C erhitzt. Dann wird der Dampfgenerator in Betrieb gesetzt (siehe Anleitung unter «Inbetriebsetzung») und durch Umstellen des Hahns (2) ein Wasserdampfstrom in den Rundkolben eingeleitet. Bei einer Temperatur von 150° C werden ca. 1000 ml Flüssigkeit abdestilliert. Dann erhitzt man den Rundkolben stärker, bis bei 171° C die Destillation abgebrochen werden kann.

Betrieb der Apparatur mit destilliertem Wasser

Der Dampfgenerator kann mit destilliertem Wasser gespeist werden, wenn das Leitungswasser schmutzig oder sehr kalkhaltig ist oder wenn Gefahr besteht, dass eine grosse F-Ionenkonzentration im Wasser die Destillationsergebnisse verfälscht. Das destillierte oder total entsalzte und fluorfreie Wasser wird in diesem Falle bei der Schlaucholive (3.3) über eine Mariott'sche Flasche, die den Zulauf automatisch regelt, eingeleitet. Das Aufsatzgefäss (3.1) wird um 180° gedreht, so dass das Wasser durch die Bohrung im Schliff in den Innenraum des Niveaurohres (3) gelangen kann. Das Kühlwasser aus den Kühlern fliesst dabei in den Aussenraum des Niveaurohres und von dort zum Ablauf.

Bei der Speisung mit destilliertem oder total entsalztem Wasser muss in den Dampfgenerator zwecks Herstellung einer normalen, elektrischen Leitfähigkeit (für die Elektrodenverdampfung notwendig!) eine kleine Menge Elektrolytflüssigkeit, z. B. Natriumsulfat, eingefüllt werden. Das Einfüllen des Elektrolyten erfolgt vorteilhaft durch die Schliff-Verbindung zwischen Niveaurohr (3) und Aufsatzgefäss (3.1) und muss erst nach Entleerung des Apparates wieder erneuert werden. Es soll nur so viel Elektrolyt eingefüllt werden, dass die Elektrodenverdampfung richtig arbeitet. Es ist unbedingt zu vermeiden, dass an den Elektroden Funkenbildung auftritt. Diese würde auf eine zu hohe Elektrolytkonzentration hinweisen.

Reinigung des Dampfgenerators

Bei Speisung des Dampfgenerators mit gewöhnlichem Leitungswasser bleiben Kalkrückstände und org. Substanzen an den Elektroden und im Verdampfer zurück, die von Zeit zu Zeit zu entfernen sind. Bei der Reinigung wird wie folgt vorgegangen:

1. Elektrischen Anschluss ausschalten und Apparat vollständig entleeren, eventuell durch Herausziehen des kleinen Gummistopfens unten am Verdampfer-teil.
2. Entleerungshahn (3.5) schliessen, damit die Reinigungslösung nicht ausfliesst.
3. Umstellhahn auf Stellung «a—c» bringen und Aufsatzgefäss (3.1) entfernen.

4. Durch die Schlifföffnung des Niveaurohres 100... 200 ml Ameisensäure einfüllen und soviel Wasser nachgiessen, dass das Säure-Wassergemisch in den Verdampfer (1) fliesst und die Elektroden vollständig bedeckt.
5. Den Apparat stehen lassen, bis alle Kalkrückstände aufgelöst sind.
6. Entleerungshahn (3.5) öffnen und Apparat entleeren.
7. Mit reinem Wasser den Verdampfer mehrmals gut durchspülen, damit alle Säurereste entfernt werden. Der Apparat ist dann wieder zu weiterer Verwendung bereit.

Technische Daten

Betriebsspannung	220 Volt Wechselstrom
Absicherung	10 A
Masse:	
Breite	360 mm
Tiefe	370 mm
Höhe	910 mm
Gewicht	6,500 kg

Literatur

- 1) Willard und Winter: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5 (1933) 7/10
- 2) VDI-Handbuch, Richtlinien 2452
- 3) Buck M.: Z. analyt. Chem. Bd. 193 (1963) 101
Buck M.: Ber. aus der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes NRW 4 (1963) 7/31
- 4) Oelschläger W.: Z. analyt. Chem. 191 (1963) 408/416

dpm F

10
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02

Fig I: Benadering van de nauwkeurigheid bij fluoridebepaling met de electrode

De lijn is getekend door de ijkpunten van een standaardlijn gemeten door twee verschillende elektroden.

B.V. Nauwkeurigheid van labile fluoride van 0.02-0.03 dpm in extract is van 2-3 dpm in grond = $\frac{1}{7} = \underline{0.14}$ dpm

Nauwkeurigheid van totaal fluoride van 0.02-0.03 dpm in meetextract \approx 20-30 dpm in grond = $\frac{10}{7} = \underline{1.4}$ dpm

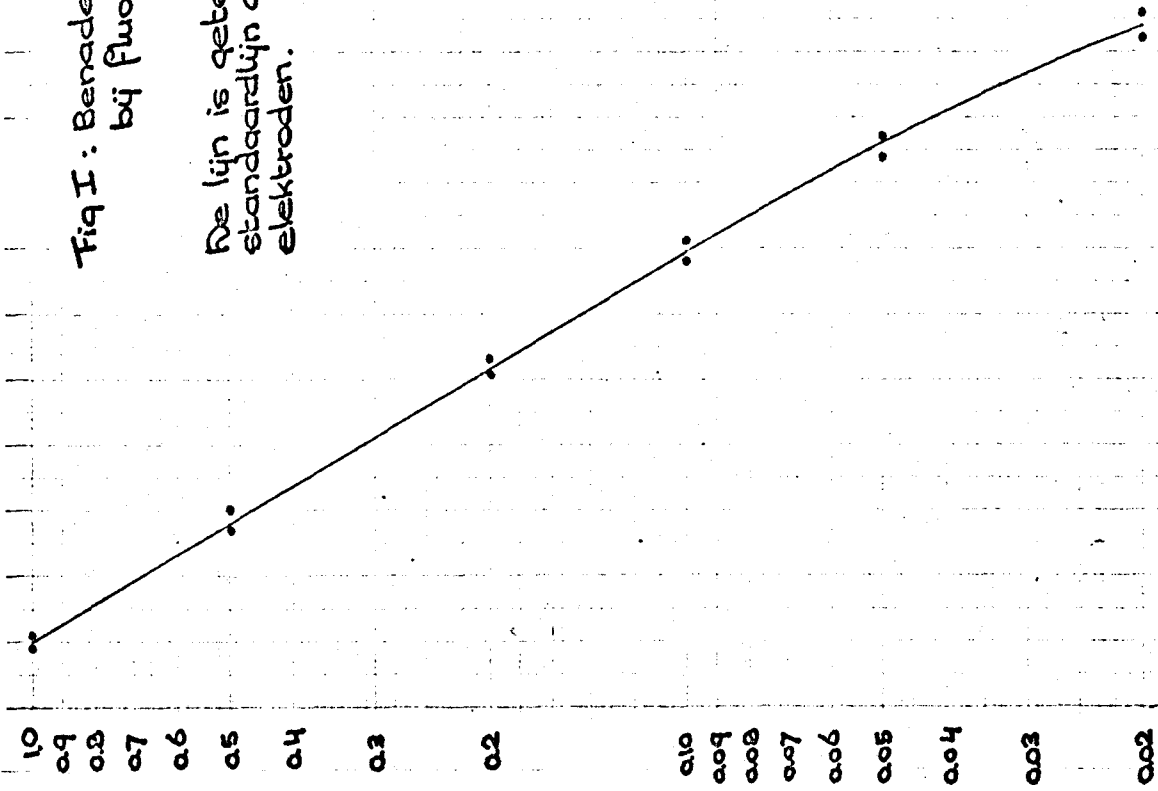


Fig. II

Verband tussen F-totaal en % lutum

